بررسی ترمودینامیکی فرایند آلومینیم‌دهی تیتانیم خالص با استفاده از مخلوط پودری*

حمیدرضا کریمی زارچی[۱] منصور سلطانیه[۲] محمدرضا ابوطالبی[۳] شیپینگ گوا[٤]

چکیده

در این تحقیق، از مخلوط پودری آلومینیم‌دهی حاوی یکی از دو ماده‌ی فعّال‌کننده‌ی NaF و NH_4Cl برای آلومینیم‌دهی نمونه‌های تیتانیمی خالص استفاده شد. نتایج نشان دادند که به‌ترتیب لایه‌هایی از جنس $TiAl_3$، $TiAl_2$، γ-$TiAl$، α_2-Ti_3Al و محلول جامد آلفا بر روی این نمونه‌ها در هر دو حالت تشکیل می‌شود، امّا میزان افزایش وزن نمونه‌ها و ضخامت لایه‌ی $TiAl_3$ به‌هنگام استفاده از ماده‌ی فعّال‌کننده‌ی NH_4Cl بیش‌تر از حالتی بود که از NaF استفاده شد. استفاده از یک مدل ترمودینامیکی نشان داد که فشارهای جزئی گازهای حاوی آلومینیم در حالتی که از NH_4Cl استفاده شد، بیش‌تر بود. بنابراین، نتایج مشاهدات فوق‌الذکر توجیه شد.

واژه‌های کلیدی آلومینا‌ید تیتانیم، آلومینیم‌دهی پودری، مدل ترمودینامیکی، واکنش‌های آلومینیم‌دهی،

Thermodynamic Investigation of Pack Aluminizing Process of Pure Titanium

H. R. Karimi Zarchi M. Soltanieh M. R. Aboutalebi Xiping Guo

Abstract

In this research, aluminizing packs containing NaF and NH_4Cl activators were used for aluminizing of pure titanium samples at 1100 ºC. The results showed that the layers of $TiAl_3$, $TiAl_2$, γ-TiAl, α_2-Ti_3Al, and α-solid solution are formed on titanium samples in both cases. However, the weight gain and the thickness of $TiAl_3$ layer in treated samples with NH_4Cl activator are greater than those when NaF activator is used. Using a thermodynamic model showed that the partial pressures of aluminum-containing gases when NH_4Cl is used are much greater and accordingly, the experimental results were justified.

Key Word Titanium Aluminide, Pack aluminizing, Thermodynamic model, Aluminizing reactions.

* نسخه‌ی نخست مقاله در تاریخ ۹۲/٤/۱۰ و نسخه‌ی پایانی آن در تاریخ ۹۳/۳/۱۲ به دفتر نشریه رسیده است.

(۱) نویسنده مسئول: استادیار، دانشکده مهندسی معدن و متالورژی، دانشگاه یزد

(۲) استاد، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران

(۳) استاد، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران

(٤) استاد، آزمایشگاه فرایندهای انجماد، دانشگاه پلی‌تکنیک شمال غرب چین، شیان، چین

مقدمه

در طول چند دهه‌ی اخیر، تیتانیم و آلیاژهای آن ($T^{Ti}_{Melting}$=۱۶۷۰°C) به‌عنوان جای‌گزین برای آلیاژهای نیکل ($T^{Ti}_{Melting}$=۱۴۵۵ °C) مطرح شده‌اند، چرا که علاوه بر دمای ذوب بالاتر، به‌اندازه‌ی تقریبی ۴۵ درصد وزنی سبک‌تر از آلیاژهای نیکل می‌باشند [1,2]. با این وجود، به‌دلیل تشکیل لایه‌ی شکننده‌ی اکسید تیتانیم در دماهای بالاتر از ۶۰۰ °C، مقاومت به اکسایش این آلیاژها از مقاومت به اکسایش نیکل و آلیاژهای آن کم‌تر است [3-5]. به‌همین دلیل، فرایند آلومینیم‌دهی با استفاده از مخلوط پودری شامل ماده‌ی پرکننده (Al_2O_3)، ماده‌ی آلومینیم‌ده (پودر Al) و ماده‌ی فعّال کننده (NaF و یا NH_4Cl)، یکی از روش‌هایی است که امروزه برای بهبود مقاومت به اکسایش و خوردگی سطح آن‌ها به‌کار رفته است [3,6-8]. استفاده از این فرایند در محدوده دمایی ۱۲۰۰–۸۰۰ °C موجب تشکیل لایه‌های غنی از آلومینیم در سطح تیتانیم می‌شود. اگر این لایه در معرض محیط اکسیدان و خورنده قرار گیرد، لایه‌ای از اکسید آلومینیم به‌جای اکسید تیتانیم بر روی سطح آن‌ها تشکیل می‌شود. اوّل آن‌که این لایه نرم‌تر است و چسبندگی بهتری به سطح دارد و دوّم آن‌که از نفوذ بیش‌تر اکسیژن و پیش‌روی پدیده‌ی اکسایش در نمونه‌ها جلوگیری می‌کند [9].

افزون بر پوشش‌دهی، از این فرایند برای سنتز اسفنج‌هایی از جنس ترکیب‌های بین فلزی نیکل–آلومینیم با استفاده از پیش‌اسفنج‌های نیکل هم استفاده شده است [10-12].

در فرایند آلومینیم‌دهی مخلوط پودری، ابتدا تمام و یا بخشی از ماده‌ی فعّال‌کننده به‌حالت گاز در می‌آید و سپس، با آلومینیم موجود درون مخلوط پودری واکنش می‌کند و هالیدهای فرّار آلومینیم را تشکیل می‌دهد. این هالیدها، عامل عمده‌ای در انتقال آلومینیم به سطح قطعه (نمونه‌ی عادی یا اسفنج) می‌باشند [13,14]. لیواین و گاوِس [13]، اوّلین محققانی هستند که با بررسی ترمودینامیکی و سینتیکی این فرایند، به تبیین واکنش‌هایی که در عملیّات آلومینیم‌دهی پودری آلیاژ نیکل IN-100 اتفاق می‌افتند، پرداخته‌اند. این محققان ثابت کرده‌اند که انتقال و نفوذ گازهای مربوط به هالیدهای آلومینیم درون مخلوط پودری حاوی پودر آلومینیم خالص و مواد فعّال‌کننده‌ی مختلف NaX و NH_4X (X می‌تواند F، Cl، Br و یا I باشد)، سینتیک افزایش وزن نمونه‌ها در این فرایند را کنترل می‌کنند. پس از آن، سیگِل و همکاران با بررسی دقیق‌تر واکنش‌هایی که درون سیستم آلومینیم‌دهی مخلوط پودری نیکل خالص [15,16]، و آلیاژهای Ni-Cr [17]، با استفاده از دو ماده‌ی فعّال‌کننده‌ی AlF_3 و NaF اتفاق می‌افتند، مدل سینتیکی لیواین و گاوس را بهبود دادند و ثابت کردند که فشارهای جزئی هالیدهای آلومینیم نقش اصلی را در تعیین میزان آلومینیم منتقل شده به سطح نمونه‌ها دارند. افزون بر این، سیگِل و کَنداسامی [18,19]، با تحلیل ترمودینامیکی واکنش‌هایی که در فرایند آلومینیم‌دهی نیکل خالص با استفاده از ۴ درصد وزنی پودر آلومینیم و ماده‌ی فعّال‌کننده‌ی AlF_3 رخ می‌دهند، نشان داده‌اند که فشارهای جزئی گازهای مختلف درون مجموعه به‌شدّت به مقدار ماده‌ی فعّال‌کننده‌ی AlF_3 وابسته است، به‌طوری که اگر این ماده به اندازه‌ی کافی درون مخلوط پودری وجود داشته باشد، فاز متراکم شده‌ی آن درون مجموعه پایدار می‌شود و به‌این ترتیب، فشارهای جزئی مستقل از مقدار آن می‌شوند. افزون بر این، نسیری و وَندرباکِل [20,21]، ترمودینامیک فرایند آلومینیم‌دهی آهن خالص و چند نوع از فولاد را با استفاده از ماده‌ی فعّال‌کننده‌ی NH_4Cl بررسی کرده‌اند. آن‌ها با محاسبه‌ی فشارهای گازی، تلاش کرده‌اند تا سینتیک افزایش وزن نمونه‌ها را با استفاده از این فشارهای جزئی تعیین نمایند. کانگ و رَپ [22,23]، هم با در نظر قرار دادن ترمودینامیک فرایند آلومینیم‌دهی مخلوط پودری آهن خالص با استفاده از ماده‌ی فعّال‌کننده‌ی NaCl درون محیط‌های گاز آرگون و مخلوط گازی آرگون همراه با ۵ درصد گاز هیدروژن در دمای ۹۰۰ °C، تأثیر گاز هیدروژن در این فرایند را بررسی کرده‌اند.

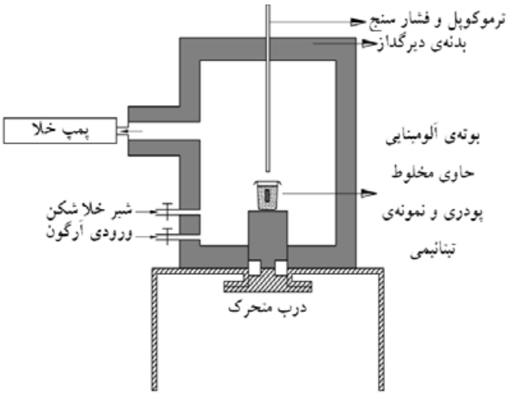
با بررسی تمام گزارش‌هایی که در زمینه‌ی ترمودینامیک فرایند مخلوط پودری، ملاحظه می‌شود که تا به‌حال گزارش خاصی در مورد تیتانیم ارائه نشده است و به‌همین دلیل در این پژوهش، بررسی ترمودینامیکی فرایند آلومینیم‌دهی تیتانیم خالص با استفاده از دو ماده‌ی فعّال‌کننده‌ی NaF و NH_4Cl، مورد توجه قرار گرفت. برای این‌منظور، واکنش‌هایی که درون یک مجموعه‌ی بسته هنگام عملیّات آلومینیم‌دهی تیتانیم خالص اتفاق می‌افتند، از نقطه نظر ترمودینامیکی تحلیل شده‌اند. افزون بر این، فشارهای جزئی گازهای مختلف درون مجموعه هنگام استفاده از این ماده‌ی فعّال‌کننده با به‌کارگیری یک مدل ترمودینامیکی-شیمیایی محاسبه شدند و نتایج به‌دست آمده با یک‌دیگر مقایسه شدند. هم‌چنین، تلاش شده است تا نتایج تجربی اندازه‌گیری شده از جمله تغییرات وزن و ضخامت‌های لایه‌ی $TiAl_3$، با استفاده از این فشارهای جزئی توجیه شوند.

مواد و روش انجام تحقیق

در این تحقیق، از نمونه‌های تیتانیم با خلوص ۹۹/۹۹ درصد وزنی با ابعاد ۱۰×۸×۸ mm استفاده شد. این نمونه‌ها پس از برش‌کاری، به‌وسیله‌ی کاغذسنباده‌های ٤۰۰، ٦۰۰ و ۱۰۰۰ سنباده‌زنی شدند و سپس، در اَستون شسته شدند و در نهایت، به‌مدّت زمان ۱۵ دقیقه در تمیز کننده‌ی ماورای صوت قرار داده شدند. نمونه‌ها قبل از استفاده، توسط ترازویی با دقّت ۰/۰۰۱± گرم وزن شدند و ابعاد آن‌ها هم به‌کمک کولیس اندازه‌گیری شد.

به‌منظور انجام فرایند آلومینیم‌دهی، از ۱۰۰ گرم مخلوط پودری شامل ۸۵ درصد وزنی پودر آلومینا، ۱۰ درصد وزنی پودر آلومینیم (با خلوص ۹۹ درصد وزنی) و ۵ درصد وزنی ماده‌ی فعّال‌کننده‌ی NaF یا NH_4Cl استفاده شد. مخلوط پودر پس از وزن شدن اجزای آن، به‌مدّت زمان چهار ساعت در آسیای گلوله‌ای همگن شد.

طرح‌واره‌ای از مجموعه‌ای که برای آلومینیم‌دهی استفاده شد، در شکل (۱) نشان داده شده است. مخلوط پودری و نمونه‌های تیتانیمی پس از آماده‌سازی، درون بوته‌ی آلومینایی جاسازی شدند و درِ آن با استفاده از سیمان آلومینایی بسته شد. سپس، بوته درون کوره قرار داده شد. به‌منظور فراهم کردن یک محیط خنثی برای جلوگیری از اکسایش نمونه‌ها و مخلوط پودری، ابتدا محیط کوره تا فشار 3×10^{-2} Pa با استفاده از دو پمپ مکانیکی دورانی و نفوذی روغنی از هوا تخلیه شد و پس از آن، کوره روشن شد. بخش گرمادهی کوره برای هر آزمون به‌گونه‌ای تنظیم شد تا دمای کوره در مدّت زمان یک ساعت به دمای مورد نظر (۱۱۰۰ °C) برسد. پس از آن، زمان در نظر گرفته شده برای هر آزمون (۰ تا ۳ ساعت) ثبت شد. افزون بر این، به‌منظور کاهش اثر خورندگی گازهای هالیدی بر دیواره و اِلمنت‌های کوره، مقداری گاز آرگون نوع ٦ در مرحله‌ی پیش‌گرمایش و قبل از فعّال شدن ماده‌ی فعّال‌کننده به درون کوره تزریق شد، به‌گونه‌ای که فشار آن به ۰/۱۹ اتمسفر رسید. این عمل برای انجام آزمایش با مواد فعّال‌کننده‌ی NaF و NH_4Cl، به‌ترتیب در دماهای ٤۰۰ °C و ۳۵۰ °C انجام شد. با توجه به این‌که آرگون گازی خنثی است و در هیچ‌یک از واکنش‌ها در عملیّات آلومینیم‌دهی دخالتی ندارد، بر فشارهای جزئی اجزای گازی تأثیری نداشت و تنها موجب افزایش فشار کل مجموعه شد.



شکل ۱ طرح‌واره‌ای از مجموعه‌ی استفاده شده برای آلومینیم‌دهی نمونه‌های تیتانیمی

پس از شروع هر آزمون، فشار کل مجموعه در فاصله‌های زمانی ۱۵ دقیقه توسط فشارسنج ثبت شد. پس از پایان هر آزمون، کوره خاموش می‌شد و اجازه داده می‌شد تا دمای کوره به‌وسیله‌ی گردش آب تا دمای محیط سرد شود.

وزن نمونه‌ها پس از خروج از کوره به‌وسیله‌ی ترازو به‌دقّت اندازه‌گیری شد. ضخامت لایه‌ی آلومینایدی، با استفاده از تصویرهای سطح مقطع میکروسکپی نمونه‌ها و به‌کمک نرم‌افزار تحلیل تصویری Clemex Vision (TM) Version 3.5.025 اندازه‌گیری شد. افزون بر این، برای تشخیص فازی لایه‌ی پوشش، آزمون پراش پرتوی ایکس (دستگاه مدل فیلیپس Pananalytical X'pert Pro) انجام شد. برای تحلیل عنصری لایه‌ی پوشش، از دستگاه میکرو آنالیزور الکترون پویشی (EMPA) مدل JEOL استفاده شد.

ثابت‌های تعادل و دیگر داده‌های ترمودینامیکی مورد نیاز برای انجام تحلیل‌های ترمودینامیکی و محاسبه‌ی فشارهای جزئی، با استفاده از نرم‌افزار HSC Chemistry Version 5.11 استخراج شد.

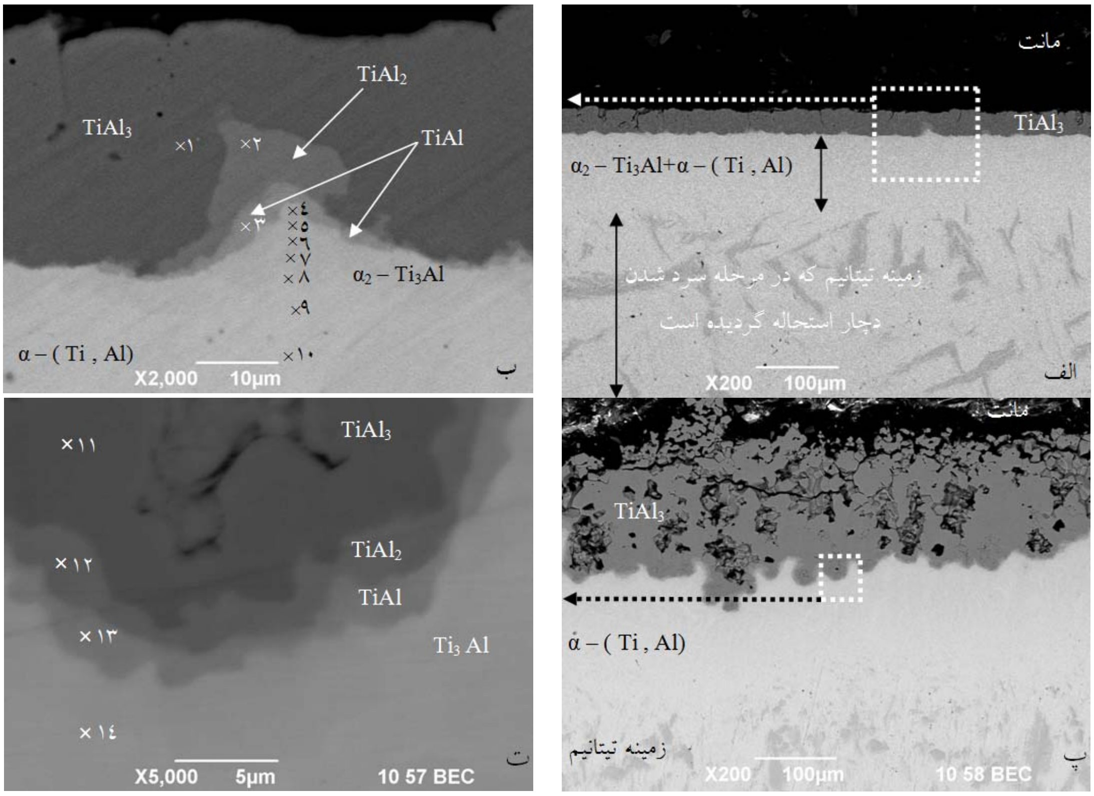
نتایج و بحث

بررسی‌های ریزساختاری

نتایج نشان می‌دهند که بر روی تمام نمونه‌هایی که با استفاده از هر دو ماده‌ی فعّال‌کننده‌ی NH_4Cl و NaF آلومینیم‌دهی شده‌اند، به‌ترتیب لایه‌هایی از جنس $TiAl_3$، $TiAl_2$، γ-TiAl و α_2-Ti_3Al و محلول جامد آلفا تشکیل شده است. به‌عنوان مثال، ریزساختار نمونه‌های تیتانیم که به‌مدّت زمان ۱ ساعت در دمای $۱۱۰۰\ ^oC$ آلومینیم‌دهی شده‌اند، در شکل (۲) نشان داده شده است. نتایج نشان می‌دهند که این لایه‌ها حتی در زمان صفر (بلافاصله پس از مرحله‌ی گرمایش در کوره تا دمای $۱۱۰۰\ ^oC$) نیز تشکیل شده‌اند. این پدیده این نکته را تأیید می‌کند که بلافاصله پس از فعّال شدن ماده‌ی فعّال‌کننده در محدوده دمایی $۳۵۰\ ^oC$ تا $٤٥۰\ ^oC$، واکنش‌های تشکیل هالیدهای گازی آلومینیم شروع شده‌اند و این هالیدها، آلومینیم را به سطح قطعه منتقل کرده‌اند. در نتیجه، آلومینیم آزاد شده در سطح به‌درون نمونه‌ی تیتانیم نفوذ کرده است و سپس، با آن واکنش داده و منجر به تشکیل لایه‌های مختلف آلومینایدی شده است.

همان‌گونه که در تصویرهای میکروسکُپ الکترونی روبشی با استفاده از الکترون‌های برگشتی شکل (۲- ب) و (۲- ت) مشاهده می‌شود، لایه‌ی α_2-Ti_3Al قابل مشاهده نیست، ولی تشکیل و حضور آن در نتایج مربوط به آزمون EPMA در همین شکل، ثابت می‌شود. این پدیده به‌دلیل آن است که محلول جامد آلفا که با لایه‌ی α_2-Ti_3Al در دمای $۱۱۰۰\ ^oC$ در تماس و تعادل است، ۲ درصد اتمی کم‌تر آلومینیم دارد (بر اساس نمودار تعادلی Ti-Al در این دما، [24]). این مقدار برای ایجاد تمایز در تصویرهای میکروسکُپ الکترونی روبشی کافی نیست. البته ذکر این نکته لازم است که اگر دمای عملیّات آلومینیم‌دهی کاهش یابد و اختلاف تغییرات غلظت تعادلی زیادتر شود، لایه‌ی α_2-Ti_3Al نیز نمایان می‌شود. این موضوع برای نمونه‌ای که در دمای $۹٥۰\ ^oC$ به‌مدّت ٦ ساعت در مخلوط پودری حاوی NaF آلومینیم‌دهی شده است، در شکل (۳) نشان داده شده است (اختلاف غلظت اتمی آلومینیم بین Ti_3Al و محلول جامد آلفا در دمای $۹٥۰\ ^oC$ برابر با ٦ درصد اتمی است [24]).

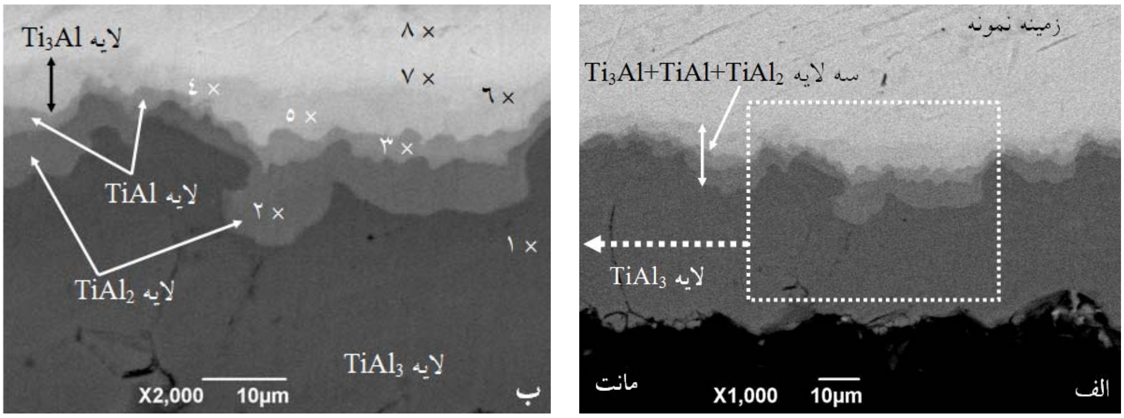
در تصویرهای شکل‌های (۲) و (۳) ملاحظه می‌شود که ضخامت لایه‌های $TiAl_2$، γ-TiAl و α_2-Ti_3Al در مقایسه با لایه‌ی $TiAl_3$ ناچیز و در عین حال، بسیار کم‌تر است. این پدیده نیز به‌دلیل آن است که ضریب بین نفوذی ($\tilde{D}=X_{Ti}.D_{Al}+X_{Al}.D_{Ti}$) در این لایه‌ها به‌مراتب کم‌تر از لایه‌ی $TiAl_3$ می‌باشد. به‌عنوان مثال، محاسبه‌ی ضریب‌های نفوذ [۲۵]، نشان داده است که ضریب بین نفوذی در $TiAl_3$ در دمای $۱۱۰۰\ ^oC$، تقریباً ۳۱۰ برابر بزرگ‌تر از ضریب بین نفوذی در α_2-Ti_3Al و ۵۷۰ برابر بزرگ‌تر از ضریب بین نفوذی در γ-TiAl است. از طرف دیگر، با توجه به این‌که نسبت ضخامت دو لایه از جنس ترکیب بین‌فلزی در حال رشد با نسبت ضریب‌های نفوذ اتمی در آن‌ها متناسب است [۲٦]، ضخامت این لایه‌ها در مقایسه با لایه‌ی $TiAl_3$ کم‌تر رشد می‌کند.



شماره‌ی نقطه	درصد اتمی Al / درصد اتمی Ti	درصد وزنی Al / درصد وزنی Ti	فاز پیشنهادی بر اساس نمودار فازی تعادلی
۱	۷۷/۸۳ / ۲۲/۱۷	٦٦/٤۲ / ۳۳/٥۸	$TiAl_3$
۲	۷۰/۷۰ / ۲۹/۳۰	٥۷/٦۲ / ٤۲/۳۸	$TiAl_2$
۳	٥٤/۱۹ / ٤٥/۸۱	۳۹/۹۹ / ٦۰/۰۱	TiAl
٤	٤٦/۸۰ / ٥۳/۲۰	۳۳/۱۳ / ٦٦/۸۷	
٥	٤۰/۰۲ / ٥۹/۹۸	۲۷/۳۲ / ۷۲/٦۸	
٦	۳۱/٤۲ / ٦۸/٥۸	۲۰/٥۱ / ۷۹/٤۹	Ti_3Al
۷	۲۹/٦٤ / ۷۰/۳٦	۱۹/۱۸ / ۸۰/۸۲	Ti_3Al

شماره‌ی نقطه	درصد اتمی Al / درصد اتمی Ti	درصد وزنی Al / درصد وزنی Ti	فاز پیشنهادی بر اساس نمودار فازی تعادلی
۸	۲٦/۹۷ / ۷۳/۰۳	۱۷/۲۲ / ۸۲/۷۸	Ti_3Al
۹	۲۰/۸۷ / ۷۹/۱۳	۱۲/۹٤ / ۸۷/۰٦	
۱۰	۱۸/۱٦ / ۸۱/۸٤	۱۱/۱۱ / ۸۸/۸۹	
۱۱	۷٦/۸۰ / ۲۳/۲۰	٦٥/۰۹ / ۳٤/۹۱	$TiAl_3$
۱۲	٦۸/۹۱ / ۳۱/۰۹	٥٥/٥۲ / ٤٤/٤۸	$TiAl_2$
۱۳	٥۳/۱۸ / ٤٦/۸۲	۳۹/۰۱ / ٦۰/۹۹	TiAl
۱٤	۲۱/۳۹ / ۷۸/٦۱	۱۳/۲۹ / ۸٦/۷۱	

شکل ۲ تصویرهای میکروسکُپ الکترونی روبشی به‌همراه نتایج آزمون EPMA مربوط به سطح مقطع نمونه‌های آلومینیم‌دهی شده در دمای ۱۱۰۰ °C به‌مدّت ۱ ساعت در مخلوط پودری شامل NaF (الف) و (ب) و NH_4Cl (پ) و (ت)



شماره‌ی نقطه	درصد اتمی Al درصد اتمی Ti	درصد وزنی Al درصد وزنی Ti	فاز پیشنهادی بر اساس نمودار فازی تعادلی
۱	۷۶/۸۳ ۲۳/۱۷	٦۵/۱۳ ۳٤/۸۷	$TiAl_3$
۲	٦۸/۵۷ ۳۱/٤۳	۵۵/۱۳ ٤٤/۸۷	$TiAl_2$
۳	۵۲/٦۸ ٤۷/۳۲	۳۸/۵٤ ٦۱/٤٦	TiAl
٤	۲۷/۵۵ ۷۲/٤۵	۱۷/٦٤ ۸۲/۳٦	Ti_3Al

شماره‌ی نقطه	درصد اتمی Al درصد اتمی Ti	درصد وزنی Al درصد وزنی Ti	فاز پیشنهادی بر اساس نمودار فازی تعادلی
۵	۲٦/۸۷ ۷۳/۱۳	۱۷/۱۵ ۸۲/۸۵	Ti_3Al
٦	۲۱/۸۰ ۷۸/۲۰	۱۳/۵۷ ۸٦/٤۳	محلول جامد آلفا و Ti_3Al
۷	۱٦/٤۵ ۸۳/۵۵	۹/۹۸ ۹۰/۰۲	محلول جامد آلفا و Ti_3Al
۸	٦/۸۰ ۹۳/۲۰	۳/۹۵ ۹٦/۰۵	محلول جامد آلفا

شکل ۳ تصویرهای میکروسکُپ الکترونی روبشی به‌همراه نتایج آزمون EPMA مربوط به سطح مقطع نمونه‌های آلومینیم‌دهی شده در دمای ۹۵۰ ^oC به‌مدّت ٦ ساعت در مخلوط پودری شامل NaF

تغییرات ضخامت لایه‌های $TiAl_2$، γ-TiAl و α_2-Ti_3Al به‌دلیل کوچکی و تغییرات زیاد آن‌ها در نقاط مختلف نمونه، قابل اندازه‌گیری نیست، ولی مجموع ضخامت آن‌ها بین ۵ تا ۱۵ میکرومتر متغیر است. در مقابل، ضخامت لایه‌های $TiAl_3$ و محلول جامد آلفا قابل اندازه‌گیری است. نتایج اندازه‌گیری‌ها نشان دادند که ضخامت میانگین این لایه‌ها در حالتی‌که از ماده‌ی فعّال‌کننده‌ی NH_4Cl استفاده شد، بیش از حالتی است که از NaF به‌عنوان ماده‌ی فعّال‌کننده استفاده شد. به‌عنوان مثال، ضخامت این لایه‌ها برای نمونه‌ای که در مخلوط پودری حاوی NH_4Cl به‌مدّت ۱ ساعت در دمای ۱۱۰۰ ^oC پوشش داده شده بود، به‌ترتیب برابر با ۱۳۷ و ۱۲۲ میکرومتر به‌دست آمد، در حالی‌که ضخامت این لایه‌ها در شرایط مشابه برای ماده‌ی فعّال‌کننده‌ی NaF، برابر با ۲۸ و ۸٤ میکرومتر بود.

تغییرات وزن نمونه‌های آلومینیم‌دهی شده در دمای ۱۱۰۰ ^oC در مدّت زمان یکسان نیز همانند نتایج حاصل از ضخامت سنجی لایه‌ی $TiAl_3$ در این نمونه‌ها می‌باشد. این به‌معنی آن است که افزایش وزن نمونه‌های تیتانیم پس از عملیّات آلومینیم‌دهی در حالتی که از ماده‌ی فعّال‌کننده‌ی NH_4Cl استفاده شد، بیش از حالتی است که از ماده‌ی فعّال‌کننده‌ی NaF استفاده

شده است. به‌عنوان مثال، افزایش وزن نمونه‌ی تیتانیم آلومینیم‌دهی شده به‌مدّت ۱ ساعت در دمای ۱۱۰۰ ºC با استفاده از NH_4Cl، برابر با ۲۷/۵۵ mg/cm^2 بود و این مقدار بیش‌تر از حالتی است که از NaF به‌عنوان فعّال‌کننده (۱۰/٦۰ mg/cm^2) استفاده شده است.

به‌منظور پی بردن به علّت افزایش بیش‌تر وزن نمونه‌های تیتانیم و ضخیم‌تر بودن لایه‌ی $TiAl_3$ به‌هنگام استفاده از NH_4Cl نسبت به حالتی‌که از NaF استفاده شده است، می‌باید اصول ترمودینامیکی مربوط به واکنش‌هایی که درون دستگاه اتفاق می‌افتند، مورد توجه قرار گیرند و فشارهای جزئی گازهای حاوی آلومینیم درون آن محاسبه شوند. فشارهای جزئی تمام اجزای گازی با استفاده از یک مدل ترمودینامیکی-شیمیایی که جزئیات آن در قسمت بعد ارائه شده است، در دمای ۱۱۰۰ ºC محاسبه شد و نتایج حاصل در جدول (۱) آورده شده‌اند. نتایج حاصل از به‌کارگیری این مدل نشان می‌دهند که به‌هنگام استفاده از ماده‌ی فعّال‌کننده‌ی NH_4Cl، تمام این ماده تجزیه می‌شود و فشارهای جزئی بیش‌تری از کلریدهای آلومینیم را تولید می‌کند. امّا، این در حالی‌است که در مورد ماده‌ی فعّال‌کننده‌ی NaF، فقط ۱۹ درصد از آن وارد عمل می‌شود و فلوریدهای آلومینیم را تولید می‌کند. همان‌گونه که در نتایج ارائه شده در جدول (۱) ملاحظه می‌شود، فشارهای جزئی AlCl، $AlCl_2$، $AlCl_3$ و Al_2Cl_6 درون مجموعه به‌ترتیب به‌میزان ۱/۲۸، ٦٦۱۰، ۲۳/۹ و ٤۸۲۰ برابر فشارهای جزئی مربوط به AlF، AlF_2، AlF_3 و Al_2F_6 به‌هنگام استفاده از NaF می‌باشد. در نتیجه، مقدار آلومینیمی که توسط کلریدهای مختلف آلومینیم برای نمونه‌های تیتانیمی مهیّا می‌شود، بیش از مقداری است که فلوریدهای آلومینیم به‌هنگام استفاده از NaF برای نمونه‌های تیتانیمی فراهم می‌کنند. از طرف دیگر، فشارهای جزئی بالاتر گازهای حاوی آلومینیم در اطراف نمونه‌های تیتانیم به‌هنگام استفاده از ماده‌ی فعّال‌کننده‌ی NH_4Cl، موجب می‌شود تا تخلخل شکل گرفته در لایه‌ی $TiAl_3$ نیز بیش از حالت مربوط به NaF باشد.

جدول ۱ فشارهای جزئی گازهای مختلف درون مجموعه در دمای ۱۱۰۰ ºC که با مدل ترمودینامیکی- شیمیایی محاسبه شده‌اند

فشار اجزای گازی (.atm)			
مربوط به NH_4Cl		مربوط به NaF	
$P_{AlCl(g)}$	$۱/۱۰\times۱۰^{-۱}$	$P_{AlF(g)}$	$۸/۵٦\times۱۰^{-۲}$
$P_{AlCl_2(g)}$	$۵/۹۹\times۱۰^{-٤}$	$P_{AlF_2(g)}$	$۱/٦٦\times۱۰^{-۵}$
$P_{AlCl_3(g)}$	$۳/۲۷\times۱۰^{-۲}$	$P_{AlF_3(g)}$	$٤/۵۹\times۱۰^{-۳}$
$P_{Al_2Cl_6(g)}$	$۲/۸۳\times۱۰^{-٦}$	$P_{Al_2F_6(g)}$	$۲/۲۸\times۱۰^{-۵}$
$P_{TiCl(g)}$	$۳/۱۷\times۱۰^{-۱۲}$	$P_{TiF(g)}$	$۷/۳٤\times۱۰^{-۱۲}$
$P_{TiCl_2(g)}$	$۲/۱٤\times۱۰^{-۸}$	$P_{TiF_2(g)}$	$۱/۳۱\times۱۰^{-۹}$
$P_{TiCl_3(g)}$	$۱/۹۵\times۱۰^{-۷}$	$P_{TiF_3(g)}$	$۷/۰۲\times۱۰^{-۸}$
$P_{TiCl_4(g)}$	$۹/۳٦\times۱۰^{-۱۰}$	$P_{TiF_4(g)}$	$۵/٤۹\times۱۰^{-۱۲}$
$P_{HCl(g)}$	$٦/۱۲\times۱۰^{-٤}$	$P_{NaF(g)}$	$۱/۳۲\times۱۰^{-۳}$
$P_{H_2(g)}$	$٤/۱۸۹\times۱۰^{-۱}$	$P_{Na_2F_2(g)}$	$٦/۷۷\times۱۰^{-٤}$
$P_{Cl_2(g)}$	$۱/۲۷\times۱۰^{-۱٤}$	$P_{Na(g)}$	$۹/۸۷\times۱۰^{-۱}$
$P_{NH_3(g)}$	$۱/۱۰\times۱۰^{-۱۱}$	$P_{Na_2(g)}$	$۳/۹٦\times۱۰^{-٤}$
$P_{N_2(g)}$	$۱/۷۱\times۱۰^{-۱۳}$	$P_{F_2(g)}$	$۱/۰٦\times۱۰^{-۳۰}$
$P_{Al(g)}$	$۱/۲۹\times۱۰^{-٦}$	$P_{Al(g)}$	$۱/۲۹\times۱۰^{-٦}$
$P_{Ti(g)}$	$۳/۸۷\times۱۰^{-۱۵}$	$P_{Ti(g)}$	$۳/۸۷\times۱۰^{-۱۵}$
$P_{Ar(g)}$	$٤/۳۳\times۱۰^{-۱}$	$P_{Ar(g)}$	$۳/۸۸\times۱۰^{-۱}$
$\sum P_i$	$۹/۹۵\times۱۰^{-۱}$	$\sum P_i$	$۵/۷۸\times۱۰^{-۱}$

مدل ترمودینامیکی-شیمیایی

استفاده از NaF. برای محاسبه‌ی فشارهای اجزای گازی، می‌باید تمام واکنش‌های مستقلی را که درون مجموعه اتفاق افتاده و به تعادل می‌رسند، در نظر گرفت. برای رسیدن به این واکنش‌ها، به‌صورت زیر عمل می‌شود. هنگامی که به مخلوط پودری گرما داده می‌شود، ابتدا NaF به بخار تبدیل می‌شود (واکنش (۱)). سپس، این بخار با پودر آلومینیم موجود در مخلوط پودری تماس برقرار می‌کند و با آن واکنش می‌دهد و به‌این ترتیب، فلوریدهای مختلف آلومینیم تشکیل می‌شوند (واکنش‌های (۲) تا (۵)).

$$NaF(Condense)=NaF(g) \quad (۱)$$

$$NaF(g) + Al(Condense) = AlF(g) + Na(g) \quad (۲)$$

$$2NaF(g) + Al(Condense) = AlF_2(g) + 2Na(g) \quad (۳)$$

$$3NaF(g) + Al(Condense) = AlF_3(g) + 3Na(g) \quad (٤)$$

$$6NaF(g) + 2Al(Condense) = Al_2F_6(g) + 6Na(g) \quad (٥)$$

از طرف دیگر، بخار NaF با نمونه‌های تیتانیم هم در تماس است و بنابراین، به‌ناچار واکنش بین آن‌ها نیز اتفاق می‌افتد (واکنش‌های (٦) تا (۹)).

$$NaF(g) + Ti(s) = TiF(g) + Na(g) \quad (٦)$$

$$2NaF(g) + Ti(s) = TiF_2(g) + 2Na(g) \quad (۷)$$

$$3NaF(g) + Ti(s) = TiF_3(g) + 3Na(g) \quad (۸)$$

$$4NaF(g) + Ti(s) = TiF_4(g) + 4Na(g) \quad (۹)$$

واکنش‌های مستقل دیگری که ممکن است بین گازهای به‌وجود آمده در مجموعه رخ دهند، واکنش‌های مربوط به گازهای NaF و Na هستند. این واکنش‌ها مطابق با واکنش‌های (۱۰) تا (۱۲) انجام می‌شوند:

$$2NaF(g) = Na_2F_2(g) \quad (۱۰)$$

$$2NaF(g) = 2Na(g) + F_2(g) \quad (۱۱)$$

$$2Na(g) = Na_2(g) \quad (۱۲)$$

افزون بر این، دو واکنش دیگری که در این مجموعه رخ می‌دهند، مربوط به تبخیر آلومینیم (واکنش (۱۳)) و تصعید نمونه‌ی تیتانیم (واکنش (١٤)) هستند.

$$Al(Condense) = Al(g) \quad (۱۳)$$

$$Ti(s) = Ti(g) \quad (١٤)$$

با توجه به این‌که دما در فرایند آلومینیم‌دهی بسیار بالاست (۸۰۰ ºC تا ۱۲۰۰ ºC) و دستگاه هم بسته می‌باشد، واکنش‌های مذکور در مدّت زمان کوتاهی به تعادل می‌رسند. به‌همین دلیل، برای محاسبه‌ی فشارهای اجزای گازی درون مجموعه، از حالت تعادل برای این واکنش‌ها استفاده شد (جدول (۲)). حال اگر معادله‌های حاصل از این شرایط در نظر گرفته شوند، ١٤ معادله با ١٥ فشار جزئی مجهول به‌دست می‌آیند. برای حل این دستگاه معادلات، به معادله‌ی دیگری نیاز است. این معادله را می‌توان از قوانین بقای جرم سدیم (رابطه‌ی (۱٥-۱)) و فلوئور (رابطه‌ی (۱٥-۲)) استخراج نمود.

$$M^0_{Na} = M^0_{NaF} = M_{NaF(Condense)} + M_{NaF(g)} + M_{Na(g)} + 2M_{Na_2(g)} + 2M_{Na_2F_2(g)} \quad (۱٥-۱)$$

در این رابطه، M^0_{Na} تعداد مول سدیم اولیّه، M^0_{NaF} تعداد مول NaF اولیّه، $M_{NaF(Condense)}$ تعداد مول باقی‌مانده‌ی NaF به‌صورت فاز متراکم بعد از تشکیل تمام گازها و $M_{i(g)}$ تعداد مول جزء گازی i می‌باشد. این رابطه، به قانون بقای جرم سدیم مربوط است و به‌این معناست که سدیم اولیّه که مقدار آن با ماده‌ی فعّال‌کننده‌ی NaF اولیّه یکی است، درون مجموعه با اجزای مختلف وارد واکنش‌ها می‌شود. با توجه به این‌که مجموعه بسته است، مقدار آن می‌باید با تعداد مول سدیم موجود درNaF باقی‌مانده به‌صورت متراکم به‌اضافه‌ی تعداد مول‌های سدیم موجود در گازهای NaF، Na، Na_2 و Na_2F_2 برابر باشد. با به‌کارگیری منطقی مشابه، می‌توان به رابطه‌ی مربوط به قانون بقای جرم عنصر فلوئور (رابطه‌ی (۱٥-۲)) رسید:

$$M^0_{F} = M^0_{NaF} = M_{NaF(Condense)} + M_{NaF(g)} + 2M_{Na_2F_2(g)} + 2M_{F_2(g)} + M_{AlF(g)} + 2M_{AlF_2(g)} + 3M_{AlF_3(g)} + 6M_{Al_2F_6(g)} + M_{TiF(g)} + 2M_{TiF_2(g)} + 3M_{TiF_3(g)} + M_{TiF_4(g)} \quad (۱٥-۲)$$

حال، با مساوی قرار دادن بخش‌های سوم رابطه‌های (۱٥-۱) و (۱٥-۲)، رابطه‌ی (۱٥-۳) نتیجه می‌شود:

$$M_{Na(g)} + 2M_{Na_2(g)} = 2M_{F_2(g)} + M_{AlF(g)} + 2M_{AlF_2(g)} + 3M_{AlF_3(g)} + 6M_{Al_2F_6(g)} + M_{TiF(g)} + 2M_{TiF_2(g)} + 3M_{TiF_3(g)} + M_{TiF_4(g)} \quad (۱٥-۳)$$

جدول ۲ دستگاه معادلات شامل فشارهای جزئی در مجموعه‌ی آلومینیم‌دهی در حالتی که از ماده‌ی فعّال‌کننده‌ی NaF استفاده شد

شماره	واکنش	شرط تعادل	بازنویسی شرط تعادل
۱	NaF(Condense)=NaF(g)	$K_{P(1)}=\frac{P_{NaF(g)}}{a_{NaF}}$	$P_{NaF(g)}=K_{P(1)}.a_{NaF}$
۲	NaF(g) + Al(Condense) = AlF(g) + Na(g)	$K_{P(2)}=\frac{P_{AlF(g)}.P_{Na(g)}}{P_{NaF(g)}.a_{Al}}$	$P_{AlF(g)}=\frac{K_{P(2)}.P_{NaF(g)}.a_{Al}}{P_{Na(g)}}$
۳	$2NaF(g) + Al(Condense) = AlF_2(g) + 2Na(g)$	$K_{P(3)}=\frac{P_{AlF_2(g)}.P^2_{Na(g)}}{P^2_{NaF(g)}.a_{Al}}$	$P_{AlF_2(g)}=\frac{K_{P(3)}.P^2_{NaF(g)}.a_{Al}}{P^2_{Na(g)}}$
٤	$3NaF(g) + Al(Condense) = AlF_3(g) + 3Na(g)$	$K_{P(4)}=\frac{P_{AlF_3(g)}.P^3_{Na(g)}}{P^3_{NaF(g)}.a_{Al}}$	$P_{AlF_3(g)}=\frac{K_{P(4)}.P^3_{NaF(g)}.a_{Al}}{P^3_{Na(g)}}$
٥	$6NaF(g) + 2Al(Condense) = Al_2F_6(g) + 6Na(g)$	$K_{P(5)}=\frac{P_{Al_2F_6(g)}.P^6_{Na(g)}}{P^6_{NaF(g)}.a^2_{Al}}$	$P_{Al_2F_6(g)}=\frac{K_{P(5)}.P^6_{NaF(g)}.a^2_{Al}}{P^6_{Na(g)}}$
٦	NaF(g) + Ti(s) = TiF(g) + Na(g)	$K_{P(6)}=\frac{P_{TiF(g)}.P_{Na(g)}}{P_{NaF(g)}.a_{Ti}}$	$P_{TiF(g)}=\frac{K_{P(6)}.P_{NaF(g)}.a_{Ti}}{P_{Na(g)}}$
۷	$2NaF(g) + Ti(s) = TiF_2(g) + 2Na(g)$	$K_{P(7)}=\frac{P_{TiF_2(g)}.P^2_{Na(g)}}{P^2_{NaF(g)}.a_{Ti}}$	$P_{TiF_2(g)}=\frac{K_{P(7)}.P^2_{NaF(g)}.a_{Ti}}{P^2_{Na(g)}}$
۸	$3NaF(g) + Ti(s) = TiF_3(g) + 3Na(g)$	$K_{P(8)}=\frac{P_{TiF_3(g)}.P^3_{Na(g)}}{P^3_{NaF(g)}.a_{Ti}}$	$P_{TiF_3(g)}=\frac{K_{P(8)}.P^3_{NaF(g)}.a_{Ti}}{P^3_{Na(g)}}$
۹	$4NaF(g) + Ti(s) = TiF_4(g) + 4Na(g)$	$K_{P(9)}=\frac{P_{TiF_4(g)}.P^4_{Na(g)}}{P^4_{NaF(g)}.a_{Ti}}$	$P_{TiF_4(g)}=\frac{K_{P(9)}.P^4_{NaF(g)}.a_{Ti}}{P^4_{Na(g)}}$
۱۰	$2NaF(g) = Na_2F_2(g)$	$K_{P(10)}=\frac{P_{Na_2F_2(g)}}{P^2_{NaF(g)}}$	$P_{Na_2F_2(g)}=K_{P(10)}.P^2_{NaF(g)}$
۱۱	$2NaF(g) = 2Na(g) + F_2(g)$	$K_{P(11)}=\frac{P^2_{Na(g)}.P_{F_2(g)}}{P^2_{NaF(g)}}$	$P_{F_2(g)}=\frac{K_{P(11)}.P^2_{NaF(g)}}{P^2_{Na(g)}}$
۱۲	$2Na(g) = Na_2(g)$	$K_{P(12)}=\frac{P_{Na_2(g)}}{P^2_{Na(g)}}$	$P_{Na_2(g)}=K_{P(12)}.P^2_{Na(g)}$
۱۳	Al(Condense) = Al(g)	$K_{P(13)}=\frac{P_{Al(g)}}{a_{Al}}$	$P_{Al(g)}=K_{P(13)}.a_{Al}$
۱٤	Ti(s) = Ti(g)	$K_{P(14)}=\frac{P_{Ti(g)}}{a_{Ti}}$	$P_{Ti(g)}=K_{P(14)}.a_{Ti}$
۱٥	$P_{Na(g)}+2P_{Na_2(g)}=2P_{F_2(g)}+P_{AlF(g)}+2P_{AlF_2(g)}+3P_{AlF_3(g)}+6P_{Al_2F_6(g)}+P_{TiF(g)}+2P_{TiF_2(g)}+3P_{TiF_3(g)}+P_{TiF_4(g)}$		

اکنون اگر برای اجزای گازی رفتار کامل در نظر گرفته شود (یعنی $P_i \propto M_i$ باشد)، رابطه‌ی (۱۵-۳) را می‌توان به‌شکل رابطه‌ی (۱۵) بازنویسی کرد. این رابطه، فشارهای اجزای گازی را درون مجموعه‌ی بسته به‌هم مرتبط می‌کند و افزون بر این، به‌عنوان معادله‌ی مورد نیاز برای حل دستگاه معادلات شامل فشارهای جزئی استفاده می‌شود.

$$P_{Na(g)}+2P_{Na_2(g)}=2P_{F_2(g)}+P_{AlF(g)}+2P_{AlF_2(g)}+3P_{AlF_3(g)}+6P_{Al_2F_6(g)}+P_{TiF(g)}+2P_{TiF_2(g)}+3P_{TiF_3(g)}+P_{TiF_4(g)} \qquad (15)$$

به‌منظور حل دستگاه معادلات در جدول (۲)، به مقادیر ثابت تعادل و اکتیویته‌ی اجزای متراکم شده نیاز است. بنابراین، مقادیر ثابت تعادل در دمای ۱۱۰۰ ºC با استفاده از نرم‌افزار شیمیایی اچ اس سی (HSC Chemistry 5.11) به‌دست آمد. افزون بر این، اکتیویته‌ی آلومینیم، NH_4Cl و NaF با توجه به خلوص آزمایشگاهی بالای آن‌ها، برابر با ۱ در نظر گرفته شد. هم‌چنین، اکتیویته‌ی تیتانیم برای سطح نمونه‌های تیتانیم در دمای **ºC** ۱۱۰۰، با استفاده از داده‌های موجود در مرجع [27] و رابطه‌ی گیبس- دوهِم، برابر با $۱/۱\times۱۰^{-۴}$ محاسبه شد [۲۵]. از طرف دیگر، با توجه به این‌که دستگاه معادلات فوق‌الذکر دارای درجه‌ی غیرخطی بالایی است، استفاده از روش‌ها و اَلگوریتم‌های عددی معمول برای حل این دستگاه بی‌نتیجه است و جواب به‌دست آمده هم‌گرا نخواهد شد. بنابراین، برای حل این دستگاه معادلات از یک روش تحلیلی- عددی استفاده شد. برای این‌منظور، معادله‌های (۱) تا (۱٤) به‌صورت ستون چهارم جدول (۲) بازنویسی شدند. با این بازنویسی، از یک طرف فشارهای جزئی $P_{NaF(g)}$، $P_{Al(g)}$ و $P_{Ti(g)}$ از معادله‌های (۱)، (۱۳) و (۱٤) محاسبه می‌شود و از طرف دیگر، فشارهای جزئی $P_{AlF(g)}$، $P_{AlF_2(g)}$، $P_{AlF_3(g)}$، $P_{Al_2F_6(g)}$، $P_{TiF(g)}$، $P_{TiF_2(g)}$، $P_{TiF_3(g)}$، $P_{TiF_4(g)}$، $P_{Na_2F_2(g)}$، $P_{F_2(g)}$ و $P_{Na_2(g)}$ به‌صورت توابعی از $P_{Na(g)}$ به‌دست می‌آیند. با جای‌گذاری این فشارها در معادله‌ی (۱۵) در جدول (۲)، معادله‌ای حاصل می‌شود که $P_{Na(g)}$ تنها متغیر آن است. این معادله را می‌توان به‌روش عددی تنصیف یا با روش‌های عددی دیگر حل کرد. با به‌دست آمدن $P_{Na(g)}$، بقیه‌ی فشارهای جزئی نیز محاسبه می‌شوند. نتیجه‌ی حل دستگاه معادلات جدول (۲) در دمای ۱۱۰۰ ºC، در جدول (۱) ارائه شده است. مجموع فشارهای اجزای گازی برابر با $۵/۷۸\times۱۰^{-۱}$ اتمسفر است. فشار کل واقعی اندازه‌گیری شده برابر با $۵/۹۲\times۱۰^{-۱}$ اتمسفر بود که ۲/۳ درصد با مقدار محاسبه شده تفاوت دارد. بنابراین، با توجه به اختلاف ناچیز فشارهای کل، می‌توان نتیجه گرفت که مدل ترمودینامیکی در محاسبه‌ی فشارهای جزئی صادق است.

ماده‌ی فعّال‌کننده‌ی NH_4Cl. اگر تحلیل مشابهی برای حالتی که از ماده‌ی فعّال‌کننده‌ی NH_4Cl استفاده می‌شود انجام گیرد، معادله‌های جدول (۳) به‌دست می‌آیند. جزئیات بیش‌تر در مورد چگونگی استنتاج این رابطه‌ها، در مراجع [۲۵] و [۲۸] ارائه شده‌اند. با به‌کار بردن روشی مشابه با روش حل این دستگاه معادلات، فشارهای جزئی گازهای مختلف در مجموعه‌ی آلومینیم‌دهی با استفاده از این ماده‌ی فعّال‌کننده محاسبه می‌شود. نتایج این محاسبات، در جدول (۱) برای دمای ۱۱۰۰ ºC نشان داده شده‌اند. مجموع فشارهای اجزای گازی برابر با $۹/۹۵\times۱۰^{-۱}$ اتمسفر است. فشار کل واقعیِ اندازه‌گیری شده برابر با $۱۰/۱\times۱۰^{-۱}$atm بود که ۱/٥٤ درصد با مقدار محاسبه شده تفاوت دارد.

جدول ۳ دستگاه معادلات شامل فشارهای جزئی در مجموعه‌ی آلومینیم‌دهی در حالتی که از ماده‌ی فعّال‌کننده‌ی NH_4Cl استفاده شد.

شماره	واکنش	شرط تعادل	بازنویسی شرط تعادل
	$NH_4Cl(Condense) = NH_3(g) + HCl(g)$	با توجه به این‌که ۱۰ گرم ماده‌ی فعّال‌کننده در مجموعه وجود دارد، این واکنش به تعادل نمی‌رسد و تمام NH_4Cl تجزیه می‌شود.	
۱	$HCl(g) + Al(Condense) = AlCl(g) + 0.5H_2(g)$	$K_{P(1)}=\frac{P_{AlCl(g)}.P^{0.5}_{H_2(g)}}{P_{HCl(g)}.a_{Al}}$	$P_{AlCl(g)}=\frac{K_{P(1)}.P_{HCl(g)}.a_{Al}}{P^{0.5}_{H_2(g)}}$
۲	$2HCl(g) + Al(Condense) = AlCl_2(g) + H_2(g)$	$K_{P(2)}=\frac{P_{AlCl_2(g)}.P_{H_2(g)}}{P^2_{HCl(g)}.a_{Al}}$	$P_{AlCl_2(g)}=\frac{K_{P(2)}.P^2_{HCl(g)}.a_{Al}}{P_{H_2(g)}}$
۳	$3HCl(g) + Al(Condense) = AlCl_3(g) + 1.5H_2(g)$	$K_{P(3)}=\frac{P_{AlCl_3(g)}.P^{1.5}_{H_2(g)}}{P^3_{HCl(g)}.a_{Al}}$	$P_{AlCl_3(g)}=\frac{K_{P(3)}.P^3_{HCl(g)}.a_{Al}}{P^{1.5}_{H_2(g)}}$
٤	$6HCl(g) + 2Al(Condense) = Al_2Cl_6(g) + 3H_2(g)$	$K_{P(4)}=\frac{P_{Al_2Cl_6(g)}.P^3_{H_2(g)}}{P^6_{HCl(g)}.a^2_{Al}}$	$P_{Al_2Cl_6(g)}=\frac{K_{P(4)}.P^6_{HCl(g)}.a^2_{Al}}{P^3_{H_2(g)}}$
۵	$HCl(g) + Ti(s) = TiCl(g) + 0.5H_2(g)$	$K_{P(5)}=\frac{P_{TiCl(g)}.P^{0.5}_{H_2(g)}}{P_{HCl(g)}.a_{Ti}}$	$P_{TiCl(g)}=\frac{K_{P(5)}.P_{HCl(g)}.a_{Ti}}{P^{0.5}_{H_2(g)}}$
٦	$2HCl(g) + Ti(s) = TiCl_2(g) + H_2(g)$	$K_{P(6)}=\frac{P_{TiCl_2(g)}.P_{H_2(g)}}{P^2_{HCl(g)}.a_{Ti}}$	$P_{TiCl_2(g)}=\frac{K_{P(6)}.P^2_{HCl(g)}.a_{Ti}}{P_{H_2(g)}}$
۷	$3HCl(g) + Ti(s) = TiCl_3(g) + 1.5H_2(g)$	$K_{P(7)}=\frac{P_{TiCl_3(g)}.P^{1.5}_{H_2(g)}}{P^3_{HCl(g)}.a_{Ti}}$	$P_{TiCl_3(g)}=\frac{K_{P(7)}.P^3_{HCl(g)}.a_{Ti}}{P^{1.5}_{H_2(g)}}$
۸	$4HCl(g) + Ti(s) = TiCl_4(g) + 2H_2(g)$	$K_{P(8)}=\frac{P_{TiCl_4(g)}.P^2_{H_2(g)}}{P^4_{HCl(g)}.a_{Ti}}$	$P_{TiCl_4(g)}=\frac{K_{P(8)}.P^4_{HCl(g)}.a_{Ti}}{P^2_{H_2(g)}}$
۹	$2NH_3(g) = N_2(g) + 3H_2(g)$	$K_{P(9)}=\frac{P_{N_2(g)}.P^3_{H_2(g)}}{P^2_{NH_3(g)}}$	$P_{NH_3(g)}=\sqrt{K_{P(9)}.P_{N_2(g)}.P^3_{H_2(g)}}$
۱۰	$2HCl(g) = H_2(g) + Cl_2(g)$	$K_{P(10)}=\frac{P_{H_2(g)}.P_{Cl_2(g)}}{P^2_{HCl(g)}}$	$P_{Cl_2(g)}=\frac{K_{P(10)}.P^2_{HCl(g)}}{P_{H_2(g)}}$
۱۱	$N_2(g) + 2Al(Condense) = 2AlN(s)$	$K_{P(11)}=\frac{1}{P_{N_2(g)}.a^2_{Al}}$	$P_{N_2(g)}=\frac{1}{K_{P(11)}.a^2_{Al}}$
۱۲	$Al(Condense) = Al(g)$	$K_{P(12)}=\frac{P_{Al(g)}}{a_{Al}}$	$P_{Al(g)}=K_{P(12)}.a_{Al}$
۱۳	$Ti(s) = Ti(g)$	$K_{P(13)}=\frac{P_{Ti(g)}}{a_{Ti}}$	$P_{Ti(g)}=K_{P(13)}.a_{Ti}$
۱٤	$M^0_{NH_4Cl}.\frac{R.T}{V}=2P_{H_2(g)}+P_{HCl(g)}+3P_{NH_3(g)}$		
۱۵	$M^0_{NH_4Cl}.\frac{R.T}{V}=P_{HCl(g)}+P_{AlCl(g)}+2P_{AlCl_2(g)}+3P_{AlCl_3(g)}+6P_{Al_2Cl_6(g)}+P_{TiCl(g)}+2P_{TiCl_2(g)}+3P_{TiCl_3(g)}+4P_{TiCl_4(g)}+2P_{Cl_2(g)}$		

نتیجه‌گیری

۱- آلومینیم‌دهی نمونه‌های تیتانیم خالص در دمای 1100°C درون مخلوط پودری شامل ۸۵ درصد اکسید آلومینیم، ۱۰ درصد پودر آلومینیم و ۵ درصد ماده‌ی فعّال‌کننده (NaF یا NH_4Cl)، منجر به تشکیل لایه‌های غنی از آلومینیم به‌ترتیب $TiAl_3$، $TiAl_2$، $TiAl$، Ti_3Al و محلول جامد آلفا بر روی این نمونه‌ها شد.

۲- مشاهدات ریزساختاری نشان دادند که لایه‌های $TiAl_2$، و $TiAl$ و Ti_3Al ضخامت کم‌تری نسبت به لایه‌ی $TiAl_3$ دارند. این پدیده ممکن است به‌دلیل سرعت کند نفوذ اتمی در این ترکیبات باشد.

۳- مدلی مبتنی بر شرایط تعادل ترمودینامیکی و قانون بقای جرم برای محاسبه‌ی فشارهای جزئی گازهای مختلف درون مجموعه‌ی بسته‌ی آلومینیم‌دهی استفاده شد. نتایج حاصل از این مدل نشان دادند که فشارهای جزئی گازهای $AlCl$، $AlCl_2$، $AlCl_3$ و Al_2Cl_6 به‌ترتیب ۱/۲۸، ٦٦١۰، ۲۳/۹ و ٤۸۲۰ برابر بیش از فشارهای جزئی گازهای AlF، AlF_2، AlF_3 و Al_2F_6 است. به‌همین دلیل، میزان افزایش وزن نمونه‌ها و ضخامت لایه‌ی $TiAl_3$ در حالتی که از NH_4Cl استفاده شد، بیش‌تر بود.

مراجع

1. Leyens, C. and Peters, M., "Structure and properties of titanium and titanium alloys, Wiley- VCH, pp. 1-27, (2003).
2. Lutjering, G. and William, J. C., "Titanium", Springer, pp. 13-50, (2003).
3. Subrahmanyam, J. and Annapurna, J., "High temperature cyclic oxidation of aluminide layers on titanium", Oxidation of Metals, Vol. 26, pp. 275-285, (1986).
4. Deqing, W., Ziyuan, S. and Yingli, T., "Microstructure and oxidation of hot-dip aluminized titanium at high temperature", Applied Surface Science, Vol. 250, pp. 238-246, (2005).
5. Qian, Y.-H., Li, M.-S. and Lu, B., "Isothermal oxidation behavior of Ti3Al-based alloy at 700–1000 °C in air", Transactions of Nonferrous Metals Society of China, Vol. 19, pp. 525-529, (2009).
6. Zhou, C. G., Xu, H. B. and Gong, S. K., "Study on aluminide coatings on TiAl alloys by pack cementation method", Acta Metallurgica Sinica (English Letters), Vol. 13, pp. 1148-1154, (2000).
7. Gurrappa, I. and Gogia, A. K., "High performance coatings for titanium alloys to protect against oxidation", Surface and Coatings Technology, Vol. 139, pp. 216-221, (2001).
8. Zhou, C., Xu, H., Gong, S. and Young Kim, K., "A study of aluminide coatings on TiAl alloys by the pack cementation method", Materials Science and Engineering A, Vol. 341, pp. 169-173, (2003).
9. Subrahmanyam, J., "Cyclic oxidation of aluminized Ti-14Al-24Nb alloy", *Journal of Materials Science,* Vol. 23, pp. 1906-1910, (1988).
10. Hodge, A. M. and Dunand, D. C., "Synthesis of nickel–aluminide foams by pack-aluminization of nickel foams", Intermetallics, Vol. 9, pp. 581-589, (2001).
11. Dunand, D. C., Hodge, A. M. and Schuh, C., "Pack aluminisation kinetics of nickel rods and foams",

Materials Science and Technology, Vol. 18, pp. 326-332, (2002).

12. Choe, H. and Dunand, D. C., "Synthesis, structure, and mechanical properties of Ni-Al and Ni-Cr-Al superalloy foams", Acta Materialia, Vol. 52, pp. 1283-1295, (2004).
13. Levine, S. R. and Caves, R. M., "Thermodynamic and kinetics of pack aluminide coating formation on IN-100", *Journal of the Electrochemical Society,* Vol. 121, pp. 1051-1064, (1974).
14. Seigle, L. L., "Thermodynamics and kinetics of pack cementation processes.", *Journal,* Vol. pp. 345-369, (1984).
15. Gupta, B. K., Sarkhel, A. K. and Seigle, L. L., "On the kinetics of pack aluminization", Thin Solid Films, Vol. 39, pp. 313-320, (1976).
16. Sivakumar, R. and Seigle, L. L., "On the kinetics of the pack-aluminization process", Metallurgical Transactions A, Vol. 7 A, pp. 1073-1079, (1976).
17. Tu, D. C. and Seigle, L. L., "Kinetics of formation and microstructure of aluminide coatings on Ni-Cr alloys", Thin Solid Films, Vol. 95, pp. 47-56, (1982).
18. Kandasamy, N., Seigle, L. L. and Pennisi, F. J., "The kinetics of gas transport in halide-activated aluminizing packs", Thin Solid Films, Vol. 84, pp. 17-27, (1981).
19. Kandasamy, N., "Erratum: The kinetics of gas transport in halide-activated aluminizing packs ", Thin Solid Films, Vol. 503, pp. 277-278, (2006).
20. Nciri, B. and Vandenbulcke, L., "Thermodynamic study of the aluminizing of the iron and alloy steels by thermochemical technique", *Journal of the Less Common Metals,* Vol. 95, pp. 55-72, (1983).
21. Nciri, B. and Vandenbulcke, L., "Theoretical and experimental study of the aluminization of iron and steel in the pack and in the gas phase", Thin Solid Films, Vol. 139, pp. 311-324, (1986).
22. Kung, S. C. and Rapp, R. A., "Fundamental kinetic study of aluminization of iron by pack cementation at 900°C", Surface and Coatings Technology, Vol. 32, pp. 41-56, (1987).
23. Kung, S. C. and Rapp, R. A., "kinetic study of aluminization of iron by using the pack cementation technique", *Journal of The Electrochemical Society,* Vol. 135, pp. 731-741, (1987).
24. Raghavan, V., "Ti-Al phase Diagram", *Journal of phase equilibrium and diffusion,* Vol. 26, pp. 171-172, (2005).

۲۵. کریمی زارچی، ح. ر. ، "بررسی تشکیل آلومیناید تیتانیم از طریق آلومینایزینگ گازی"، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران، (۱۳۹۲).

۲۶. میرجلیلی، م.، "مکانیزم و سینتیک تشکیل ترکیبات بین فلزی در زوج نفوذی آلومینیوم-تیتانیم"، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران، (۱۳۹۱).

27. Eckert, M., Bencze, L., Kath, D., Nickel, H. and Hilpert, K., "Thermodynamic activities in the alloys

of the Ti-Al system", Physical Chemistry Chemical Physics, Vol. 100, pp. 418-424, (1996).

28. Karimi Zarchi, H. R., Soltanieh, M., Aboutalebi, M. R. and Guo, X., "Thermodynamic study on pack aluminizing systems of pure titanium and nickel", Transactions of Nonferrous Metals Society of China, Vol. 23, pp. 1838-1846, (2013).